

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 002 811 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.05.2000 Patentblatt 2000/21

(51) Int. Cl.⁷: C08F 271/02, A61K 7/06

(21) Anmeldenummer: 99122635.8

(22) Anmeldetag: 13.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.11.1998 DE 19853046

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

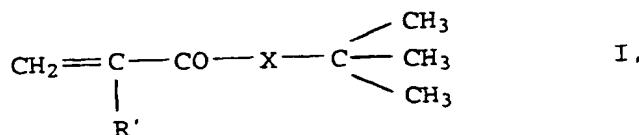
(72) Erfinder:
• Kim, Son Nguyen, Dr.
69502 Hemsbach (DE)
• Sanner, Axel, Dr.
67227 Frankenthal (DE)
• Hössel, Peter, Dr.
67105 Schifferstadt (DE)
• Schehlmann, Volker, Dr.
67105 Schifferstadt (DE)

(54) **Wasserlösliche oder wasserdispersierbare Pfpfcopolymerisate auf der Basis eines Polyvinylactams, deren Herstellung und Verwendung**

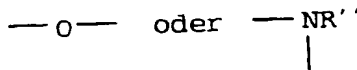
(57) Wasserlösliche oder wasserdispersierbare Pfpfcopolymerisate mit einem K-Wert von 30 bis 70, erhältlich durch radikalische Polymerisation von Monomeren

(A) bestehend im wesentlichen aus

(a) 50 bis 85 Gew.-% von Monomeren der Formel I



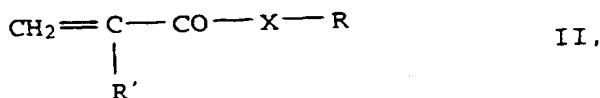
in der R' für Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest und X für die Reste



steht, wobei R'' Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest bedeutet, und

(b) 15 bis 30 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe aufweisenden Vinylmonomers, sowie gegebenenfalls

(c) 0 bis 25 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Vinylmonomers der Formel II

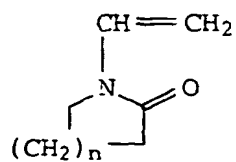


in der R einen C₆- bis C₃₀-Alkylrest bedeutet und R' und X die obengenannten Bedeutungen haben, mit

EP 1 002 811 A2

EP 1 002 811 A2

(B) einem Präpolymer mit einem K-Wert von 30 bis 50, enthaltend einpolymerisiert mindestens 30 Gew.-% von Monomeren der Formel III



III,

in der n die Zahl 1 bis 3 bedeutet, wobei das

Gewichtsverhältnis A:B 100:5 bis 100:200 beträgt und zumindest Teilneutralisation des Pfpotcopolymers, deren Herstellung und Verwendung in kosmetischen Zubereitungen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Pfropfcopolymerisate, bei denen ein tert.-Butylacrylat und eine polymerisierbare Carbonsäure auf ein Polyvinylactam aufgepfropft sind, deren Herstellung und deren Verwendung vor allem in Form kosmetischer Zubereitungen, besonders als Haarfestiger.

[0002] Als Filmbildner für kosmetische Zubereitungen, insbesondere für die Haarkosmetik, sind bereits eine Vielzahl von Stoffen beschrieben worden. Zum überwiegenden Teil handelt es sich dabei um synthetisch gewonnene Polymere, die in gelöster Form durch Einreiben oder Aufsprühen auf das Haar appliziert werden, wo sie nach Verdunsten des Lösungsmittels einen transparenten farblosen Film hinterlassen.

[0003] An derartige Stoffe werden eine Reihe von Anforderungen gestellt: Der Film soll fest auf dem Haar haften und nicht abschuppen oder abstauben. Er soll klar, glanzgebend und nicht feuchtigkeitsempfindlich sein, damit die behandelte Frisur auch bei hoher Luftfeuchtigkeit formbeständig bleibt, nicht klebt und Staub bindet. Andererseits soll sich das Polymere mit einem handelsüblichen Haarwaschmittel rückstandslos auswaschen lassen. Schließlich erfordert die Versprühbarkeit der Filmbildnerlösung eine ausreichende Löslichkeit des Polymeren in den für Haarbehandlungsmitteln üblichen Lösungsmitteln und im Falle der Applikation als Spray aus einer Druckpackung die einwandfreie Mischbarkeit der Lösung mit den Treibmitteln.

[0004] Während in der Anfangszeit bevorzugt Vinylactam-Homo- und Copolymere zum Einsatz gelangten, haben später carboxylatgruppenhaltige Polymere zunehmend an Bedeutung gewonnen. Das gewünschte Eigenschaftsprofil wie starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit den übrigen Formulierungskomponenten werden durch Copolymerisation einer Kombination von hydrophoben, elastifizierenden und Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren erzielt.

[0005] Während die obengenannten Anforderungen heute von verschiedenen Polymertypen erreicht werden, wird immer häufiger der Griff der mit diesen Polymeren gefestigten Frisuren als unangenehm stumpf und "unnatürlich" empfunden. Versuche, durch Zusätze zu den Formulierungen zu einer Verbesserung zu gelangen, führten bisher nicht zu voll befriedigenden Ergebnissen: Die Zugabe üblicher Weichmacher verbessert zwar den Griff, reduziert aber gleichzeitig in vielen Fällen die Festigungswirkung. Die häufig eingesetzten Polysiloxane sind mit den polaren Polymeren nicht verträglich und verlangen oft weitere Zusätze, um überhaupt formuliert werden zu können. Entmischungen können sowohl während der Lagerung der Formulierung als auch während des Gebrauchs zu Problemen führen.

[0006] Dies gilt z.B. für die in US 3,405,084 beschriebenen Terpolymere, die 25 bis 75 % Vinylpyrrolidon, 20 bis 70 % Acrylat und 3 bis 25 % Acrylsäure enthalten.

[0007] Verbesserte Terpolymerisate gemäß EP-A 0 257 444 enthalten 20 bis 50 % Vinylpyrrolidon, 40 bis 70 % tert.-Butylacrylat und 2 bis 15 % Acrylsäure oder Methacrylsäure.

[0008] Ferner sind in der US-A 3,594,344 Pfropfcopolymere für Haarspray-Formulierungen beschrieben, die durch Pfropfung einer Monomermischung aus Alkylacrylaten und mindestens 1 Gew.-% Glycidylmethacrylat auf polymeres N-Vinylactam hergestellt wurden. Nachteilig bei diesen Polymerisaten ist aber nicht nur die Toxizität des Glycidylmethacrylats, sondern auch die hohe Vernetzungstendenz dieses bifunktionalen Monomeren. Dies kann z.B. zur Lagerinstabilität der Dispersion führen. Darüber hinaus können die Epoxidgruppen des Polymeren eine dauerhafte, chemische Bindung mit der Eiweißsubstanz des Haares und des Haarbodens eingehen. Derartige Polymere sind nicht auswaschbar und werden als physiologisch bedenklich abgelehnt.

[0009] In der US-A 3,770,683 werden Emulsionspfropfcopolymere für Haarspray-Formulierungen beschrieben, die durch Pfropfung einer Monomerenmischung aus (Meth)acrylsäureestern und mindestens 0,5 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure auf polymeres N-Vinylactam hergestellt wurden.

[0010] Es hat nun nicht an Versuchen gefehlt, die Eigenschaften dieser Polymere dahingehend zu verbessern, daß sie weniger feuchtigkeitsempfindlich werden und vor allem in Gegenden mit feuchtheißem Klima anwendbar sind.

[0011] Demgemäß wurde schon gemäß DE-A 42 02 193 vorgeschlagen, Emulsionspfropfcopolymerisate aus Polyvinylactamen mit aufgepfropften Acrylsäureestern für die Haarkosmetik zu verwenden. Dabei wurde festgestellt, daß es nicht vorteilhaft ist, Monomere mit Carboxylgruppen einzupolymerisieren, wie dies in US 3,770,683 beschrieben ist, da die für die Wasserlöslichkeit erforderliche Neutralisation bzw. Teilneutralisation nur einen engen Spielraum läßt, so daß man leicht Filme erhält, die entweder schlecht auswaschbar oder weich und feuchtigkeitsempfindlich sind.

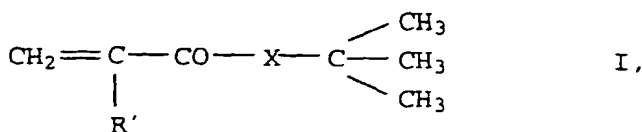
[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war nun, weiter verbesserte Pfropfpolymerisate vorzuschlagen, die weder feuchtigkeitsempfindlich sind noch wegen ihrer Härte beim Auskämmen auf dem Haar einen schuppenförmigen Rest zurücklassen und auch in heißfeuchtem Klima anwendbar sind.

[0013] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß mit speziellen Pfropfpolymerisation gelöst, wobei überraschenderweise der Gehalt an Carboxylgruppen enthaltenden Comonomeren nicht zu den in DE-A 42 02 193 geschilderten Nachteilen führt.

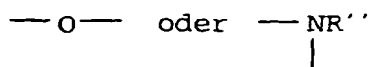
[0014] Gegenstand der Erfindung sind demgemäß wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfcopolymerisate mit einem K-Wert von 30 bis 70, erhältlich durch radikalische Polymerisation von Monomeren

(A) bestehend im wesentlichen aus

(a) 50 bis 85 Gew.-% von Monomeren der Formel I



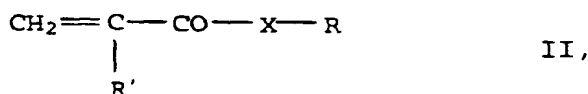
in der R' für Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkylreste und X für die Reste



Steht, wobei R'' Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest bedeutet, und

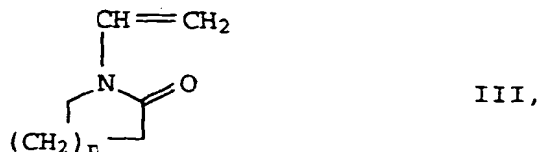
(b) 15 bis 30 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe aufweisenden Vinylmonomers, sowie gegebenenfalls

(c) 0 bis 25 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Vinylmonomers der Formel II



in der R einen C₆-C₃₀-Alkylrest, vorzugsweise C₆-C₂₂-Alkylrest, bedeutet und R' und X die obengenannten Bedeutungen haben, mit

(B) einem Präpolymer mit einem K-Wert von 30 bis 50, enthaltend einpolymerisiert mindestens 30 Gew.-% von Monomeren der Formel III



in der n die Zahl 1 bis 3 bedeutet, wobei das

Gewichtsverhältnis A:B 100:5 bis 100:200 beträgt und zumindest Teilneutralisation des Pfropfcopolymers.

[0015] Bei der Komponente A(a) handelt es sich bevorzugt um α,β -ethylenisch ungesättigte Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin

R' für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und

X für O oder NR'' steht, wobei R'' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl oder Cyclohexyl steht,

[0016] Dabei können auch Mischungen von Verbindungen der Komponente A(a) eingesetzt werden.

[0017] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente A(a) um tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, tert.-Butylethacrylat, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-tert.-Butylethacrylamid und Mischungen davon.

[0018] Bevorzugt kommen tert.-Butylmethacrylat und insbesondere tert.-Butylacrylat in Betracht.

[0019] Monomere (A)(b) sind beliebige, vor allem niedermolekulare, eine oder mehrere Carboxylgruppen tragende

Vinylgruppen enthaltende Verbindungen. Im einzelnen seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure und Mischungen davon genannt. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und Mischungen davon eingesetzt.

[0020] Als Monomere (A) (c) der Formel II kommen vorzugsweise solche in Betracht, bei denen R' Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, X=O oder NH und R die Reste n-Octyl, Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Undecyl, Lauryl, Tridecyl, Myristyl, Pentadecyl, Palmityl, Margarinyl, Stearyl, Palmitoleinyl, Oleyl oder Linolyl bedeutet.

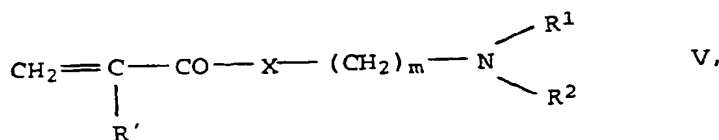
[0021] Insbesondere ist die Komponente (A) (c) ausgewählt unter n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylamid, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylamid, Ethylhexyl(meth)acrylamid, n-Nonyl(meth)acrylamid, n-Decyl(meth)acrylamid, n-Undecyl(meth)acrylamid, Tridecyl(meth)acrylamid, Myristyl(meth)acrylamid, Pentadecyl(meth)acrylamid, Palmityl(meth)acrylamid, Heptadecyl(meth)acrylamid, Nonadecyl(meth)acrylamid, Arrachinyl(meth)acrylamid, Behenyl(meth)acrylamid, Lignocerenyl(meth)acrylamid, Cerotinyl(meth)acrylamid, Melissinyl(meth)acrylamid, Palmitolenyl(meth)acrylamid, Oleyl(meth)acrylamid, Linolyl(meth)acrylamid, Linolenyl(meth)acrylamid, Stearyl(meth)acrylamid, Lauryl(meth)acrylamid und Mischungen davon.

[0022] Insbesondere sind Stearyl(meth)acrylamid, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat und vorzugsweise Stearylacrylat zu nennen.

[0023] Das Ausgangspräpolymer (B) enthält mindestens 30 Gew.-% eines Vinylactams, vorzugsweise Vinylpyrrolidon oder Vinylcaprolactam. Beispiele sind reines Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylcaprolactam oder Mischungen davon oder Copolymere, die Vinylpyrrolidon und/oder Vinylcaprolactam in beliebigem Gewichtsverhältnis einpolymerisiert enthalten.

[0024] Entsprechende Copolymere enthalten als weitere Comonomere bevorzugt einen Ester oder auch Amide der (Meth)acrylsäure (M1) und/oder ein tert.-Amin enthaltendes Monomer (M2), wobei der Gehalt an M1 bis 50 Gew.-% und von M2 bis 20 Gew.-% betragen kann.

[0025] Das Präpolymer (B) ist entweder ein Homopolymerisat des Vinylcaprolactams oder Vinylpyrrolidons, ein Copolymerisat aus Vinylcaprolactam und Vinylpyrrolidon oder ein Copolymerisat aus Vinylcaprolactam und/oder Vinylpyrrolidon mit einem C₁-C₃₀-Alkylester oder Alkylamid der Acryl- oder Methacrylsäure (M1) und/oder einem tert.-Aminhaltigen Monomer (M2) der Formel V



in der R' Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, R¹ und R² unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, X Sauerstoff oder eine Iminogruppe und m die Zahlen 2 bis 8, vorzugsweise 2 oder 3, bedeuten.

[0026] Bevorzugt zu verwendende Monomere der Formel V sind Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid.

[0027] Als Copolymerisat von Vinylpyrrolidon mit einem C₁-C₃₀-Alkylacrylat sind Copolymere mit tert.-Butylacrylat bevorzugt.

[0028] Das Gewichtsverhältnis der auf zupropfenden Monomere (A) zum Präpolymer (B) beträgt 100:5 bis 100:200, vorzugsweise 100:10 bis 100:100 und insbesondere 100:20 bis 100:70.

[0029] Die erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisate werden in an sich bekannter Weise durch radikalisch initiierte Suspensions-, Emulsions- und bevorzugt Lösungspolymerisation durch Aufpfropfen der Monomere (A) auf das Präpolymer (B) hergestellt. Dabei kann auch ein Teil der aufgepfropften Monomerkomponente im resultierenden Pfropfcopolymerisat als isolierte Polymerketten vorliegen, ohne daß Pfropfung stattgefunden hat.

[0030] Als Initiatoren für die radikalisch ablaufende Polymerisationsreaktion werden die üblichen Peroxo- oder Azoverbindungen, beispielsweise Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, Alkalimetall oder Ammoniumpersulfate, Azobis-butyronitril, Wasserstoffperoxid oder Redoxinitiatoren zweckmäßigerweise in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt. Man wählt die Menge an Monomeren und Lösungs- bzw. Dispergiermittel zweckmäßigerweise so, daß man 30- bis 80 gew.-%ige Lösungen der Copolymerisate erhält. Zur Senkung des

Restmonomerengehaltes kann eine Nachpolymerisation nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen.

[0031] Die Copolymerisate sollen K-Werte von 25 bis 60, vorzugsweise 30 bis 50 aufweisen. Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise der Polymerisationstemperatur und der Initiatorkonzentration, einstellen. Gegebenenfalls kann der Einsatz von Reglern, insbesondere von Schwefelverbindungen wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan zur Reduzierung des K-Wertes angebracht sein. Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 (1932) bei 25°C in 1 gew.-%iger ethanolischer Lösung gemessen und stellen ein Maß für das Molgewicht dar.

[0032] Derartige Copolymerisate haben üblicherweise Glastemperaturen zwischen 50 und 130°C, insbesondere zwischen 60 und 100°C.

[0033] Als Emulgatoren und Schutzkolloide, welche hauptsächlich als Dispergiermittel dienen, eignen sich insbesondere anionische Tenside wie die Alkalimetallsalze von Fettsäuren (Seifen) oder die Alkalimetallsalze von Alkylsulfaten, z.B. Natriumlaurylsulfat, aber auch nichtionische und kationische Emulgatoren bzw. Schutzkolloide, z.B. Polyethylenoxide, Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockcopolymere und quarternäre Ammoniumsalze wie Cetyltrimethylammoniumbromid, lassen sich einsetzen.

[0034] Weiterhin können dem Reaktionsgemisch weitere übliche Hilfsstoffe zugegeben werden, wie z.B. Puffersubstanzen, Komplexbildner oder Elektrolytzusätze zur weiteren Herabsetzung der Viskosität.

[0035] Die erhaltenen wäßrigen Dispersionen werden je nach dem Gehalt an Monomeren (A) (b) teilneutralisiert oder vollständig neutralisiert, um die Pfcopolymerisate wasserlöslich oder zumindest wasserdispergierbar zu machen. Den Umfang der Neutralisation läßt sich im Einzelfall leicht am Ergebnis der Wasserlöslichkeit bzw. Wasserdispergierbarkeit feststellen. Zur Neutralisation werden in der Regel Alkali- oder Erdalkalibasen oder Amine verwendet.

[0036] Die Neutralisation erfolgt bevorzugt mit

- einem Mono-, Di- oder Trialkanolamin mit 2 bis 5 C-Atomen im Alkanolrest, der gegebenenfalls in veretherter Form vorliegt, beispielsweise Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Tri-n-propanolamin, Mono-, Di- und Triisopropanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und Di (2-methoxyethyl)amin,
- einem Alkandiolamin mit 2 bis 5 C-Atomen, beispielsweise 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol und 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol, oder
- einem primären, sekundären oder tertiären Alkylamin mit insgesamt 5 bis 10 C-Atomen, beispielsweise N,N-Diethylpropylamin.

[0037] Besonders gute Ergebnisse erhielt man mit 2-Amino-2-methylpropanol, Triisopropanolamin und 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol.

[0038] Als Alkalimetallhydroxide eignen sich zur Neutralisation vor allem Natrium- und Kaliumhydroxid.

[0039] Die erfindungsgemäßen Pfcopolymerisate sind ausgezeichnete Filmbildner in haarkosmetischen Zubereitungen, vor allem in Haarfestigungsmitteln wie Haarsprays, wäßrigen Haarfestigerlösungen, Haargelen oder Haarschäumen. Sie lassen sich ohne weitere Zusätze an Basen und Hydrophobierungsmitteln auf das Haar applizieren, verfestigen dieses elastisch, verleihen ihm Glanz, haften gut, vermitteln weder Hygroskopizität noch Feuchtigkeitsempfindlichkeit, zeigen eine verminderte Klebrigkeit bei hoher Luftfeuchtigkeit und lassen sich mit handelsüblichen Haarwasmitteln einwandfrei aus dem Haar entfernen.

[0040] Entsprechende Haarkosmetikpräparate enthalten in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, der teilweise oder vollständig neutralisierten neuen Pfcopolymerisate neben üblichen Lösungsmitteln, wie Wasser und/oder Alkoholen sowie gegebenenfalls Treibmittel, z.B.

- 1 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, Wasser,
- 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-%, eines üblichen organischen Lösungsmittels, wie vor allem Ethanol, Isopropanol und Dimethoxymethan und daneben auch Aceton, n-Propanol, n-Butanol, 2-Methoxypropan-1-ol, n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Octan oder Dichlormethan oder deren Gemische,
- 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 45 bis 70 Gew.-%, eines üblichen Treibmittels wie Propan, n-Butan, Isobutan, 2,2-Dimethylbutan, n-Pentan, Isopentan, Dimethylether, Difluorethan, Fluortrichlormethan, Dichlordifluormethan oder Dichlortetrafluorethan oder deren Gemische.

[0041] Die Haarfestigerzusammensetzungen können zusätzlich 0 bis 10 Gew.-% eines handelsüblichen Haarpolymers, 0 bis 0,5 Gew.-% einer wasserlöslichen oder dispergierbaren Silikonverbindung sowie 0 bis 0,2 Gew.-% üblicher Additive enthalten.

[0042] Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate können auch in Kombination mit anderen Haarpolymeren z. B. 0 bis 10 Gew.-% eines handelsüblichen Haarpolymers zur Anwendung kommen. Solche Polymere sind insbesondere:

- nicht-ionische, wasserlösliche bzw. wasserdispersierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z. B. Luviskol Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z. B. Luviskol VA 37 (BASF); Polyamide, z. B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen;
- amphotere oder zwitterionische Polymere, sowie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (Delft National) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/ter.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methylacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacrylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind, und Copolymere aus Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure (Jordapon®);
- anionische Polymere, wie Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer, Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymer, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden, sowie Luvimer® (BASF, Terpolymer aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat und Methacrylsäure), oder anionische Polyurethane wie sie z.B. aus DE-A 4 225 045 und EP-A 619 111 oder silikonhaltige Polyurethane wie sie aus EP-A 636 361 bekannt sind;
- kationische (quaternisierte) Polymere, z.B. kationische Polyacrylatcopolymere auf Basis von N-Vinylactamen und deren Derivaten (N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam etc.) sowie übliche kationische Haarconditionerpolymere, z. B. Luviquat® (Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoliummethochlorid), Luviquat® Hold (Copolymerisat aus quaternisiertem N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam), Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallylammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose mit kationischen Gruppen), Polyquaternium-Typen (CTFA-Bezeichnungen) etc.;
- nichtionische siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispersierbare Polymere, z. B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).

[0043] Weiter enthalten die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel im allgemeinen übliche kosmetische Hilfsstoffe, beispielsweise Weichmacher, wie Glycerin und Glykol; Emollienzen; Parfüms; UV-Adsorber; Farbstoffe; antistatische Mittel; Mittel zur Verbesserung der Kämmbarkeit; Konservierungsmittel; und Entschäumer.

[0044] Als Treibmittel (Treibgase) kommen von den genannten Verbindungen vor allem die Kohlenwasserstoffe, insbesondere Propan, n-Butan, n-Pentan und Gemische hieraus, sowie Dimethylether und Difluorethan zur Anwendung. Gegebenenfalls werden einer oder mehrere der genannten chlorierten Kohlenwasserstoffe in Treibmittelmischungen mitverwendet, jedoch nur in geringen Mengen, etwa bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Treibmittelmischung.

[0045] Demgemäß enthält ein erfindungsgemäßes Haarfestigerpräparat z. B.

- | | |
|--------------------|---|
| 0,5 bis 20 Gew.-% | eines erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisats, |
| 0 bis 10 Gew.-% | eines handelsüblichen Haarpolymers |
| 50 bis 99,5 Gew.-% | eines Alkohols und/oder Wasser als Lösungsmittel, |
| 0 bis 50 Gew.-% | eines Treibmittels in Form von Propan/Butan und/oder Dimethylether, |
| 0 bis 0,5 Gew.-% | einer wasserlöslichen oder dispersierbaren Silikonverbindung und |
| 0 bis 0,2 Gew.-% | üblicher Additive. |

[0046] Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel eignen sich auch besonders für Pumpsprayzubereitungen ohne Zusatz von Treibmitteln oder auch für Aerosolsprays mit üblichen Druckgasen wie Stickstoff, Druckluft oder Kohlendioxid als Treibmittel.

[0047] Außerdem können diese Sprayzubereitungen noch geringe Mengen an Parfümölen, beispielsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, enthalten.

[0048] Eine wasserhaltige Standard-Sprayformulierung weist beispielsweise die folgende Zusammensetzung auf:

2 bis 10 Gew.-% des zu 100 % mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisierten Ppropfcopolymerisates,
 10 bis 76 Gew.-% Ethanol,
 2 bis 40 Gew.-% Wasser,
 10 bis 40 Gew.-% Dimethylether.

[0049] Die in erfindungsgemäßen Haarfestigungsmitteln enthaltenen Ppropfcopolymerisate zeichnen sich durch ihre hohe Verträglichkeit mit den unpolaren Treibmitteln in Sprayzubereitungen, insbesondere mit Kohlenwasserstoffen wie Propan oder n-Butan, oder ihrem Gemisch aus. Sie weisen eine gute haarfestigende Wirkung auf, ersichtlich an den hohen Werten für die Curl-Retention, die hierbei meist über 80 % liegen. Außerdem zeichnen sich die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel dadurch aus, daß sie das Haar praktisch nicht verkleben.

[0050] Vor allem aber weisen die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel bei den anwendungstechnischen Eigenschaften, die eingangs bei den Mitteln des Standes der Technik als verbesserungsbedürftig bezeichnet wurden, hervorragende Ergebnisse auf. Sie sind in Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol und in Gemischen dieser Alkohole mit Wasser klar löslich. Die Klarheit der Lösungen bleibt auch erhalten, wenn die Lösungen in Standard-Sprayformulierungen zusammen mit Treibmitteln wie Dimethylether eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel sind einwandfrei aus dem Haar auswaschbar. Mit ihnen behandeltes Haar weist eine erhöhte Geschmeidigkeit und einen angenehmen natürlichen Griff auf. Die Festigungswirkung ist gleichzeitig dabei hoch, so daß prinzipiell eine Senkung der benötigten Menge an Filmbildner in der Haarsprayformulierung möglich ist.

[0051] Ferner eignen sich die erfindungsgemäßen Ppropfcopolymerisate als Beschichtungs- oder Bindemittel in pharmazeutischen Zubereitungen.

Beispiele

Beispiel 1

a) Herstellung des Präpolymers

[0052]

Vorlage:	65,0 g Ethanol
	32,0 g der Gesamtmenge Zulauf 1
	10,0 g der Gesamtmenge Zulauf 2
Zulauf 1:	150 g Vinylcaprolactam (Vcap)
Zulauf 2:	80,0 g Ethanol
	0,4 g t-Butylperpivalat
Zulauf 3:	80,0 g Ethanol
	1,6 g t-Butylperpivalat

[0053] Man erhitzte unter Rühren die vorgelegte Mischung unter Stickstoff in einer Rührapparatur mit 3 Zulaufeinheiten auf 80°C. Dann wurden die Zulaufe gestartet und der Zulauf 1 innerhalb von 3 Stunden und Zulauf 2 innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Nachdem 5 Stunden bei 80°C nachpolymerisiert worden war, wurde Zulauf 3 gestartet und innerhalb von einer Stunde zudosiert. Nach erneutem 5-stündigem Nachpolymerisieren wurde eine 40%ige ethanolische Polyvinylcaprolactam-Lösung erhalten.

[0054] Analog wurden die Präpolymere B2 bis B4 der Tabelle 1 hergestellt:

Tabelle 1

Präpolymer	VCap Gew.-%	VP Gew.-%	DMAPMA Gew.-%	TBA Gew.-%
B2	50	50	-	-
B3	35	35	30	-

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Präpolymer	VCap Gew.-%	VP Gew.-%	DMAPMA Gew.-%	TBA Gew.-%
B4	-	65	-	35
VP : Vinylpyrrolidon Vcap: : Vinylcaprolactam DMAPMA : Dimethylamino-propylmethacrylamid TBA : tert.-Butylacrylat				

b) Herstellung der Pfropfpolymere

[0055]

Vorlage:	32,0 g der Gesamtmenge Zulauf 1 10,0 g der Gesamtmenge Zulauf 2 375,0 g (40%ig in Ethanol) Lösung B1.
Zulauf 1:	60,0 g MAS 240,0 g TBA
Zulauf 2:	100,0 g Ethanol 0,4 g t-Butylperpivalat
Zulauf 3:	150,0 g Ethanol 1,6 g t-Butylperpivalat
Zulauf 4:	200,0 g Ethanol

[0056] Man erhitzte unter Rühren die vorgelegte Mischung unter Stickstoff in einer Rührapparatur mit 4 Zulaufeinheiten auf 80°C. Dann wurden die Zulaufe 1 und 2 gestartet und Zulauf 1 innerhalb von 3 Stunden und Zulauf 2 innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Nachdem 5 Stunden bei 80°C nachpolymerisiert worden war, wurde Zulauf 3 gestartet und innerhalb einer Stunde bei 80°C zudosiert und die Mischung 5 Stunden bei 80°C nachpolymerisiert. Beim Abkühlen wurde mit Zulauf 4 verdünnt und man erhielt eine ethanolische Polymerlösung, die unmittelbar zur Herstellung von Haarkosmetika verwendet werden kann.

[0057] Analog wurden die Pfropfcopolymere der Beispiele 2 bis 8 gemäß der folgenden Tabelle 2 erhalten.

Tabelle 2

Beispiel	(A)		(A):(B)	NG	K-Wert	CR	Festigung	Film	Auswasch-
	TBA	MAS	SMA	TI:TI	in EtOH	%	Note	Klarheit	barkeit
1	80	20	-	(A):(B1) 100:50	37.7	84	2	klar	gut
2	80	20	-	(A):(B2) 100:50	39.2	83	2	klar	sehr gut
3	80	20	-	(A):(B3) 100:50	42	76.3	1-2	klar	sehr gut
4	78	22	-	(A):(B4) 100:50	38.6	80	2	fast klar	gut
5	68	22	10	(A):(B1) 100:35	42	81	2	klar	gut
6	68	22	10	(A):(B2) 100:35	39.8	79.4	1-2	klar	sehr gut
7	68	22	10	(A):(B3) 100:35	40.3	77	1-2	klar	sehr gut
8	66	24	10	(A):(B4) 100:35	38.7	81	2	klar	sehr gut

TBA: tert. Butylacrylat
MAS: Methacrylsäure
SMA: Stearinmethacrylat
AMP: Aminomethylpropanol

NG: Neutralisationsgrad

CR: Curl Retention

Note: 1/2/3/4 = sehr gut/gut/noch gut/schlecht

Beispiel 9 (Vergleich)

[0058] Gemäß den Angaben des Beispiels 1 (b) wurde ein Polymer (ohne vorgelegtes Präpolymer) hergestellt, dessen Eigenschaften in Tabelle 3 dargestellt sind.

Polymer	(A)			(A):(B) Ti:Ti	NG mit AMP	K-Wert in EtOH	CR %	Festi- gung Note	Film Klar- heit	Aus- wasch- barkeit
	TBA	MAS	SMA							
9	80	20	-	(A):(B) 100:0	95	40.7	84	1-2	klar	schlecht

[0059] Zum Vergleich wurde dieser Polymer 9, reines Präpolymer B1 und die Mischung aus beiden in Tabelle 4 untersucht und bewertet:

Tabelle 4

	Polymer Nr. 9	Polymer Nr. B1	Film
1	100 TL	0 TL	klar; glatt
2	0	100	klar; glatt
3 Mischung statt Pfropfpolymerisat; zum Ver- gleich	100 TL	50 TL	trüb; matt => Unverträglich- keit

Beispiele 10 bis 13 (Anwendung als Haarfestiger)

Beispiel 10

[0060]

Aerosol-Haarspray	[%]
Polymer Nr. 1-8	3.00
Dimethylether	50.00
Ethanol	47.00
Weitere Zusätze Silikon, Parfüm, Entschäumer etc.	

Beispiel 11

[0061]

Aerosol-Haarspray	[%]
Polymer Nr. 1-8	5.00
Pro/Bu-Gas	50.00
Ethanol	45.00

EP 1 002 811 A2

(fortgesetzt)

Aerosol-Haarspray	[%]
Weitere Zusätze Silikon, Parfüm, Entschäumer etc.	

Beispiel 12

[0062]

VOC 80 Aerosol-Haarspray	[%]
Polymer Nr. 1-8	5.00
Wasser	15.00
Dimethylether	40.00
Ethanol	40.00
Weitere Zusätze Silikon, Parfüm, Entschäumer etc.	

Beispiel 13

[0063]

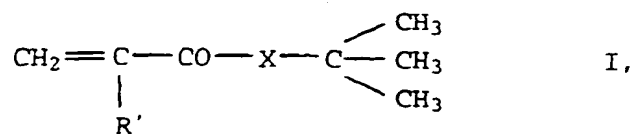
VOC 55 Handpumpe-Spray	[%]
Polymer Nr. 1 - 8	5.00
Wasser	40.00
Ethanol	55.00
Weitere Zusätze Silikon, Parfüm, Entschäumer etc.	
(VOC = Volatile Organic compounds in Prozent)	

Patentansprüche

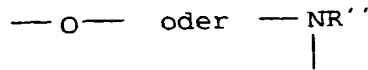
- Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfcopolymersate mit einem K-Wert von 30 bis 70, erhältlich durch radikalische Polymerisation von Monomeren

(A) bestehend im wesentlichen aus

(a) 50 bis 85 Gew.-% von Monomeren der Formel I



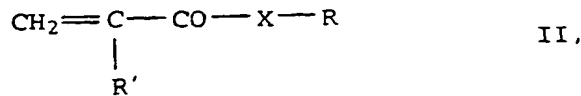
in der R' für Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest und X für die Reste



steht, wobei R'' Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest bedeutet, und

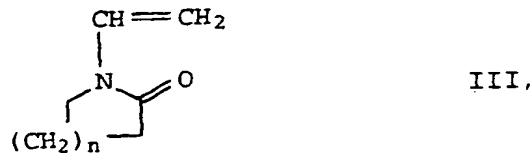
(b) 15 bis 30 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe aufweisenden Vinylmonomers, sowie gegebenenfalls

(c) 0 bis 25 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Vinylmonomers der Formel II



in der R einen C₆- bis C₃₀-Alkylrest bedeutet und R' und X die obengenannten Bedeutungen haben, mit

(B) einem Präpolymer mit einem K-Wert von 30 bis 50, enthaltend einpolymerisiert mindestens 30 Gew.-% von Monomeren der Formel III



in der n die Zahl 1 bis 3 bedeutet, wobei das Gewichtsverhältnis A:B 100:5 bis 100:200 beträgt und zumindest Teilneutralisation des Pfropfcopolymers.

2. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren

(A) zu

- (a) 65 bis 85 Gew.-% aus tert.-Butylacrylat, zu
 - (b) 15 bis 25 Gew.-% aus Methacrylsäure und zu
 - (c) 0 bis 10 Gew.-% aus Stearylmethacrylat
- bestehen und auf ein Präpolymer

(B) der Formel IV

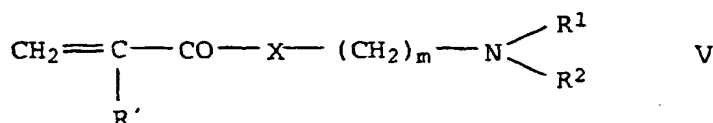


autpolymerisiert sind, wobei Vcap Vinylcaprolactam, VP Vinylpyrrolidon, M1 einen Ester der Methacrylsäure oder Acrylsäure mit einem C₁- bis C₃₀-Alkohol oder ein C₁-C₃₀-Alkylamid der Methacrylsäure oder Acrylsäure und M2 ein tert.-Amin haltiges Monomer bedeutet, wobei der Anteil

von Vcap 0 bis 100 Gew.-%,
 von VP 0 bis 100 Gew.-%,
 von M1 0 bis 50 Gew.-%, und
 von M2 0 bis 20 Gew.-%

beträgt, mit der Maßgabe, daß die Summe aus Vcap und VP mindestens 30 Gew.-% und das Massenverhältnis (A) zu (B) 100:20 bis 100:70 beträgt.

3. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymer (B) Polyvinylcaprolactam ist.
4. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymer (B) Polyvinylpyrrolidon ist.
5. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymer (B) ein Copolymerisat aus Vinylpyrrolidon- und Vinylcaprolactam ist.
6. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymer (B) ein Copolymerisat aus Vinylpyrrolidon und/oder Vinylcaprolactam und einem eine tertiäre Amingruppe enthaltenden Monomer ist.
7. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfcopolymerisate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das eine tertiäre Amingruppe enthaltende Monomer ein Monomer der Formel V

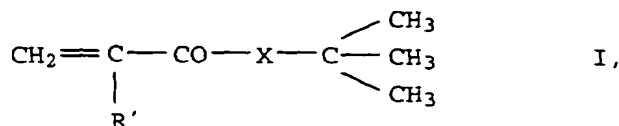


ist, in der R' Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest, X Sauerstoff oder eine Iminogruppe, m die Zahlen 2 bis 8 und R¹ und R² unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten.

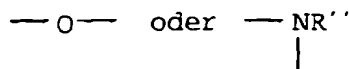
8. Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomere

(A), bestehend aus

(a) 50 bis 85 Gew.-% von Monomeren der Formel I



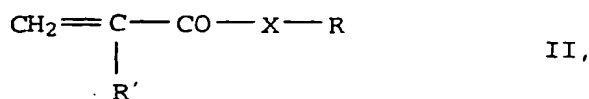
in der R' für Wasserstoff oder für einen C₁- bis C₆-Alkylrest und X für die Reste



steht, wobei R'' Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest bedeutet, und

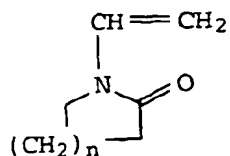
(b) 15 bis 30 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe aufweisenden Vinylmonomers, sowie gegebenenfalls

(c) 0 bis 25 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Vinylmonomers der Formel II



in der R einen C₆- bis C₃₀-Alkylrest bedeutet und R' und X die obengenannten Bedeutungen haben, mit

(B) einem Präpolymer mit einem K-Wert von 30 bis 50, enthaltend einpolymerisiert mindestens 30 Gew.-% von Monomeren der Formel III



III,

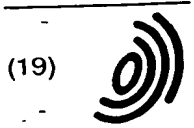
in der n die Zahl 1 bis 3 bedeutet, wobei das

Gewichtsverhältnis A:B 100:5 bis 100:200 beträgt, radikalisch polymerisiert und zumindest einen Teil der Carboxylgruppen des Ppropfcopolymers neutralisiert.

9. Verwendung der wasserlöslichen Ppropfcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Bestandteil von kosmetischen Zubereitungen.
10. Haarkosmetikpräparat, enthaltend 0,5 bis 20 Gew.-% eines Ppropfcopolymerisats gemäß Ansprüchen 1 bis 7.
11. Verwendung der wasserlöslichen Ppropfcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 und 7 als Beschichtungs- oder Bindemittel in pharmazeutischen Zubereitungen.
12. Haarfestigerpräparat, enthaltend

0,5 bis 20 Gew.-% 0 bis 10 Gew.-% 50 bis 99,5 Gew.-% 0 bis 50 Gew.-% 0 bis 0,5 Gew.-% 0 bis 0,2 Gew.-%	eines Ppropfcopolymerisats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, eines handelsüblichen Haarpolymers, eines Alkohols und/oder Wasser als Lösungsmittel, eines Treibmittels in Form von Propan/ Butan und/oder Dimethylether, einer wasserlöslichen oder dispergierbaren Silikonverbindung und üblicher Additive.
---	---





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 002 811 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
19.07.2000 Patentblatt 2000/29

(51) Int. Cl.⁷: C08F 271/02, A61K 7/06

(43) Veröffentlichungstag A2:
24.05.2000 Patentblatt 2000/21

(21) Anmeldenummer: 99122635.8

(22) Anmeldetag: 13.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.11.1998 DE 19853046

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

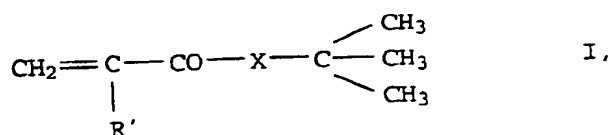
- Kim, Son Nguyen, Dr.
69502 Hemsbach (DE)
- Sanner, Axel, Dr.
67227 Frankenthal (DE)
- Hössel, Peter, Dr.
67105 Schifferstadt (DE)
- Schehlmann, Volker, Dr.
67105 Schifferstadt (DE)

(54) **Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfcopolymerisate auf der Basis eines Polyvinylactams, deren Herstellung und Verwendung**

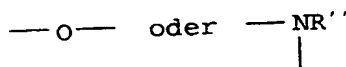
(57) Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfcopolymerisate mit einem K-Wert von 30 bis 70, erhältlich durch radikalische Polymerisation von Monomeren

(A) bestehend im wesentlichen aus

(a) 50 bis 85 Gew.-% von Monomeren der Formel I



in der R' für Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest und X für die Reste

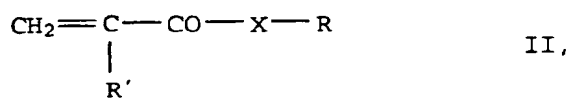


steht, wobei R'' Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest bedeutet, und

(b) 15 bis 30 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe aufweisenden Vinylmonomers, sowie gegebenenfalls

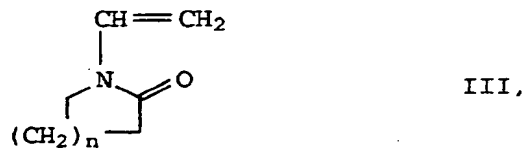
(c) 0 bis 25 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren Vinylmonomers der Formel II

EP 1 002 811 A3



in der R einen C₆- bis C₃₀-Alkylrest bedeutet und R' und X die obengenannten Bedeutungen haben, mit

(B) einem Präpolymer mit einem K-Wert von 30 bis 50, enthaltend einpolymerisiert mindestens 30 Gew.-% von Monomeren der Formel III



in der n die Zahl 1 bis 3 bedeutet, wobei das

Gewichtsverhältnis A:B 100:5 bis 100:200 beträgt und zumindest Teilneutralisation des Pfropfcopolymers, deren Herstellung und Verwendung in kosmetischen Zubereitungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 2635

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A, D	DE 42 02 193 A (BASF AG) 29. Juli 1993 (1993-07-29) * Seite 4, Zeile 27 - Zeile 31 * * Seite 4, Zeile 45 - Zeile 48 * * Seite 4, Zeile 66 - Seite 5, Zeile 1 *	1-12	C08F271/02 A61K7/06
A	US 3 770 683 A (BARABAS E ET AL) 6. November 1973 (1973-11-06) * Spalte 1, Zeile 56 - Zeile 58 * * Spalte 1, Zeile 64 - Zeile 65 * * Spalte 2, Zeile 7 - Zeile 8 * * Spalte 4, Zeile 31 - Zeile 35; Anspruch 1; Beispiel 1 *	1-10, 12	RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int.Cl.7) C08F A61K
D, A	US 3 405 084 A (BOHAC STANLEY ET AL) 8. Oktober 1968 (1968-10-08) * Spalte 1, Zeile 21 - Zeile 26 * * Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 9 * * Spalte 4, Zeile 29 - Zeile 32 *	1-10, 12	
A	US 3 301 808 A (MACK R MARK JR ET AL) 31. Januar 1967 (1967-01-31) * das ganze Dokument *	1-10, 12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 25. Mai 2000	Prüfer Iraegui Retolaza, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04 C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 2635

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4202193 A	29-07-1993	CA 2127373 A WO 9315120 A EP 0624169 A JP 7503036 T	05-08-1993 05-08-1993 17-11-1994 30-03-1995
US 3770683 A	06-11-1973	KEINE	
US 3405084 A	08-10-1968	KEINE	
US 3301808 A	31-01-1967	BE 663786 A CH 469752 A	01-09-1965

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82